

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-155159

(P2002-155159A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 J 7/06	C E R	C 0 8 J 7/06	C E R D 4 F 0 0 6
	C E Z		C E Z 4 F 1 0 0
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	S
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	R
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-254417 (P2001-254417)

(22) 出願日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(31) 優先権主張番号 特願2000-262490 (P2000-262490)

(32) 優先日 平成12年8月31日 (2000.8.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 澤田 栄嗣

滋賀県守山市守山一丁目2-3-602

(72) 発明者 福喜多 剛

滋賀県栗太郡栗東町805-605

(72) 発明者 福岡 守

千葉県八街市八街ほ967-58

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防曇性樹脂シート、防曇剤および成形品

(57) 【要約】

【課題】 加熱成形後も十分な防曇性を有する成形品を得ることができ、かつ、防曇効果、並びに外観が経時変化しない防曇剤、その防曇剤を塗布した樹脂シートおよびその成形品を提供すること。

【解決手段】 非イオン系界面活性剤 (A) とカルボン酸金属塩化合物 (B) とから構成され防曇塗膜が形成された防曇性樹脂シートで、該化合物 (B) が水和物形成能を有し、且つ、非晶状態にある防曇性樹脂シートとその成形品、および該界面活性剤 (A) と、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩 (C) と、該金属塩 (C) 中の金属よりも大きい第一イオン化エネルギーを有する金属の金属イオン (D) を含有する防曇剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂シート表面上に防曇塗膜が形成された防曇性樹脂シートであって、前記防曇塗膜が、非イオン系界面活性剤(A)とカルボン酸金属塩化合物(B)とから構成され、前記カルボン酸金属塩化合物(B)が水和物形成能を有し、且つ、非晶状態にあることを特徴とする防曇性樹脂シート。

【請求項2】 カルボン酸金属塩化合物(B)が、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩化合物(B1)、及び、前記化合物(B1)と同一のカルボキシラートアニオンと前記化合物(B1)と異なる金属イオンとから構成されるカルボン酸金属塩化合物(B2)から構成されるものである請求項1記載の防曇性樹脂シート。

【請求項3】 非イオン系界面活性剤(A)が、HLB値10～18のものである請求項1または2記載の防曇性樹脂シート。

【請求項4】 カルボン酸金属塩化合物(B1)に対する、カルボン酸金属塩化合物(B2)の存在比が、モル基準で、 $(B1)/(B2) = (1/1 \times 10^{-4}) \sim (1/1 \times 10^{-2})$ である請求項2記載の防曇性樹脂シート。

【請求項5】 非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、カルボン酸金属塩化合物(B)を0.1～1重量部となる割合で含有する請求項1～4のいずれか1項記載の防曇性樹脂シート。

【請求項6】 非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、メチルセルロース(E)が0.01～0.2重量部となる割合で混合されている、請求項1～5のいずれか1項記載の防曇性樹脂シート。

【請求項7】 非イオン系界面活性剤(A)と、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩(C)と、前記カルボン酸金属塩(C)中に存在する金属原子の第一イオン化エネルギーよりも大きい第一イオン化エネルギーを有する金属原子の金属イオン(D)を含有することを特徴とする防曇剤。

【請求項8】 非イオン系界面活性剤(A)が、HLB値10～18のものである請求項7記載の防曇剤。

【請求項9】 水和物形成能を有するカルボン酸金属塩(C)中のカルボン酸金属塩を構成する金属原子が、ナトリウム原子、又はナトリウム原子の第一イオン化エネルギーよりも小さい第一イオン化エネルギーを有するものである請求項8または9記載の防曇剤。

【請求項10】 非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩(C)が0.1～1重量部となる割合で混合されている請求項7、8または9記載の防曇剤。

【請求項11】 金属イオン(D)が、水溶性金属塩化合物(D')を水性媒体中に溶解することにより防曇剤中に導入されるものである請求項7～10のいずれか1項記載の防曇剤。

【請求項12】 非イオン系界面活性剤(A)と、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩(C)とが、これらの合計質量が、水性媒体中0.2～20重量%となる割合で溶解しており、かつ、金属イオン(D)が、防曇剤中に質量基準で1～500ppmとなる割合で含有されている請求項7～11のいずれか1項記載の防曇剤。

【請求項13】 非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、メチルセルロース(E)が0.01～0.2重量部となる割合で混合されている、請求項7～12のいずれか1項記載の防曇剤。

【請求項14】 請求項1～6のいずれか一つに記載の防曇性樹脂シートを成形してなることを特徴とする成形品。

【請求項15】 防曇剤塗布面の中心線平均粗さRaが、0.15μm未満である請求項14記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、弁当容器や総菜容器等の蓋材に用いた場合に、優れた防曇性を発現する防曇剤、この防曇剤を塗布した樹脂シートおよびその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートおよびそれらの共重合体に代表される透明樹脂を用いて押出製膜されたシートは、真空成形機、熱板圧空成形機、真空圧空成形機等を用いて加熱成形され、軽量食品包装容器やその他物品の包装に多く用いられている。

【0003】これら樹脂シートの成形品は、弁当容器や総菜容器等の蓋材として使用されることが多く、この場合、成形品表面に防曇処理を施すのが一般的である。しかし、その性能は不十分なものが多く、特に、冷蔵ショーケース等を用いて、低温下で陳列、保存する際に、成形品内側の表面に水滴が付着し、内容物が見えなくなり商品価値を著しく低下させるという問題が生じていた。

【0004】上記の問題を解決するために、例えば特開平10-139907号公報においては、シート表面に均一に塗布し得る防曇剤として、ショ糖脂肪酸エステルとポリグリセリン脂肪酸エステルとを併用する技術が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記特開平10-139907号公報に開示された技術は、シート自体の防曇性はある程度改善されるものの、成形品の防曇性は未だ十分なものでなく、特に10℃以下の低温条件下での防曇性が十分なものでなかった。

【0006】そこで、本発明が解決しようとする課題は、成形品の防曇性、特に低温条件下での成形品の防曇性を飛躍的に高められた防曇性樹脂シート、これに用いる防曇剤、及び、従来になく防曇性に優れた成形品を提

供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、樹脂シート表面の防曇塗膜として、非イオン系界面活性剤と、少なくとも2種のカルボン酸金属塩化合物を併用することにより、成形品における防曇性を飛躍的に向上でき、特に低温域での成形品の防曇性を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、樹脂シート表面上に防曇塗膜が形成された防曇性樹脂シートであって、前記防曇塗膜が、非イオン系界面活性剤（A）とカルボン酸金属塩化合物（B）とから構成され、前記カルボン酸金属塩化合物（B）が水和物形成能を有し、且つ、非晶状態にあることを特徴とする防曇性樹脂シートに関する。

【0009】本願のもう一つの発明は、非イオン系界面活性剤（A）と、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩（C）と、前記カルボン酸金属塩（C）中に存在する金属原子の第一イオン化エネルギーよりも大きい第一イオン化エネルギーを有する金属原子の金属イオン（D）を含有することを特徴とする防曇剤に関する。

【0010】本願のもう一つの発明は、上記防曇性樹脂シートを成形してなることを特徴とする成形品に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の防曇性樹脂シートは、樹脂シート表面上に防曇塗膜が形成された防曇性樹脂シートであって、前記防曇塗膜が、非イオン系界面活性剤（A）とカルボン酸金属塩化合物（B）とから構成されるものである。

【0012】ここで、防曇塗膜を形成する非イオン系界面活性剤（A）は、水滴の表面張力を効果的に低減し、成形品の防曇性を高めるものである。このような成形品の防曇性及びその持続性が良好となる点からHLB値が10～18のものであることが好ましい。

【0013】即ち、本発明においては、HLB値が高いほど防曇性が優れたものとなるが、HLB値が18を越えた場合は防曇剤塗布面に水滴が付着した際、防曇剤が流れ落ちやすくなる。よって、成形品の防曇性及びその持続性を兼備させるためには上記HLB値の範囲を有することが望ましい。

【0014】このような非イオン系界面活性剤（A）としては、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアリン酸エステルなどのソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖ラウリン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖オレイン酸エステルなどのショ糖脂肪酸エステル、ジグリセリンステアレート、ジグリセリンラウレートステ

アレート、テトラグリセリンステアレート、テトラグリセリンラウレートステアレート、ヘキサグリセリンステアレート、ヘキサグリセリンラウレートステアレート、デカグリセリンステアレート、デカグリセリンラウレートステアレートなどのポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレン誘導体等が挙げられる。これらの化合物は、それぞれ単独で使用しても、二種以上混合して使用してもよい。

【0015】これらのなかでも、特に防曇効果と防曇持続性の観点から、ショ糖脂肪酸エステルが好ましい。

【0016】次に、防曇塗膜を形成するもう一つの成分たるカルボン酸金属塩化合物（B）は、水和物形成能を有するものであり、大気中で、単一化合物として、大気中、常温で存在する場合、水和物結晶を形成し得るものであるが、塗膜においては非晶状態にあることを特徴としている。かかるカルボン酸金属塩化合物（B）を防曇塗膜の一成分とすることにより、効果的に気相中の水分を吸着、シート表面に付着した水滴の接触角を低下させる効果を発現する。

【0017】尚、ここで、本発明における「非晶状態」とは、塗膜全体に目視可能な結晶が表れていない実質的な非晶状態をいい、目視できない程度の微小結晶が含まれていても何等差し支えないものである。

【0018】かかる、カルボン酸金属塩化合物（B）は、上記したとおり、水和物形成能を有し、且つ、塗膜中で非晶状態にあればよく、かかる機能を具備させるべく任意のカルボン酸金属塩化合物（B）を選択することができる。しかしながら、本発明においては、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩化合物（B1）（以下、「化合物（B1）」と略記する。）及び、前記化合物（B1）と同一のカルボキシラートアニオンと前記化合物（B1）と異なる金属イオンとから構成されるカルボン酸金属塩化合物（B2）（以下、「化合物（B2）」と略記する。）から構成されること、即ち、塗膜において化合物（B1）と化合物（B2）とが共存していることが好ましい。

【0019】即ち、化合物（B1）と化合物（B2）とを塗膜中に共存させることにより、化合物（B1）が吸湿して、含水物として結晶化するのを防止でき、樹脂シート外観および成形品外観を良好に保つ効果が顕著なものとなる。また、この効果がより一層向上させるため、防曇塗膜中の化合物（B1）と化合物（B2）との量比は、モル基準で、 $(B1)/(B2) = (1/1 \times 10^{-4}) \sim (1/1 \times 10^{-2})$ なる範囲であることが好

ましい。

【0020】ここで、化合物(B1)としては、水和物を形成し得るカルボン酸金属塩化合物であればよく、特に炭素原子数2～8のものが好ましい。具体的には以下に詳述する防曇剤中に含まれる、カルボン酸金属塩構造を有し、かつ、水和物を形成し得る化合物又はその水和物(B')のうちの無水物、或いは、水和物を脱水した化合物である。

【0021】具体的には、クエン酸一カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三ナトリウム、コハク酸一ナトリウム、コハク酸二ナトリウム、DL-酒石酸ナトリウム、L-酒石酸二ナトリウム、DL-リンゴ酸ナトリウム、L-リンゴ酸ナトリウム、L-乳酸カルシウム、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カルシウム、ソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、乳酸鉄等の有機酸金属塩、L-グルタミン酸一ナトリウム、L-アスパラギン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0022】これらのなかでも特に、コハク酸二ナトリウム、L-酒石酸二ナトリウム、クエン酸三ナトリウム、酢酸ナトリウム、L-グルタミン酸一ナトリウムが優れた防曇性を発現する点から好ましい。

【0023】また、化合物(B2)は、前記した通り、化合物(B1)と同一のカルボキシラートアニオンと、該(B1)と異なる金属イオンとから構成させるカルボン酸金属塩化合物である。

【0024】ここで、化合物(B1)中の金属イオンと、化合物(B2)中の金属イオンとの組み合わせは、前者/後者の組み合わせで、 K^+/Na^+ 、 K^+/Ca^{2+} 、 K^+/Mg^{2+} 、 K^+/Fe^{2+} 、 Na^+/Ca^{2+} 、 Na^+/Mg^{2+} 、 Na^+/Fe^{2+} 、 Ca^{2+}/Mg^{2+} 、 Ca^{2+}/Fe^{2+} 、 Mg^{2+}/Fe^{2+} 等の組み合わせが挙げられる。これらの中でも特に、化合物(B1)中の金属イオンとして、ナトリウム、又は、ナトリウムの第一イオン化エネルギーよりも小さい第一イオン化エネルギーを有する金属原子の金属イオンであること、化合物(B2)中の金属イオンとして、ナトリウムの第一イオン化エネルギーよりも大きい第一イオン化エネルギーを有する金属原子の金属イオンとの組み合わせが、樹脂シート表面及び成形品表面における結晶析出を良好に防止できること、また、防曇性が一層良好なものとなる点から好ましい。

【0025】ここで、第一イオン化エネルギー(または、第一イオン化ポテンシャル)とは、金属原子が一個のイオンになるときに必要なエネルギー量を表す。一例を以下に示す。

【0026】 $K(419) < Na(496) < Ca(590) < Mg(737) < Fe(762)$ (括弧内は第一イオン化エネルギー量、単位: kJ/mol)

【0027】上記した化合物(B1)は、塗膜形成後、

乾燥した後に、後述する本発明の防曇剤中に存在する、「水和物形成能を有するカルボン酸金属塩(C)」が、「金属イオン(D)」とイオン交換反応することなく乾燥塗膜中に塩を形成して取り込まれる成分である。

【0028】また、化合物(B2)は、本発明の防曇剤中に存在する、「水和物形成能を有するカルボン酸金属塩(C)」が、「金属イオン(D)」とイオン交換反応して形成され、乾燥塗膜中に取り込まれる成分である。

【0029】また、塗膜を形成する非イオン系界面活性剤(A)と、カルボン酸金属塩化合物(B)との存在比は、低温条件下での防曇効果が良好となる点から、非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、カルボン酸金属塩化合物(B)が0.1～1重量部となる割合であることが好ましい。

【0030】さらに、非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、メチルセルロース(E)を0.01～0.2重量部、好ましくは0.01～0.08重量部となる割合で混合することができる。メチルセルロース(D)水溶液は、粘度が高く、温度が高くなると熱ゲル化するため、塗布汚れが発生しやすい。初期防曇性が向上し、且つ、塗布汚れが発生しないことから、メチルセルロース(D)の混合量は、前記範囲内であることが好ましい。

【0031】このような防曇性樹脂シートは、後述する本発明の防曇剤を樹脂シートに塗布することにより製造することができる。

【0032】防曇剤を樹脂シートに塗布する方法としては、具体的には、樹脂シートの表面に親水化処理を施した後、該防曇剤を、この処理面に下記塗布装置により、或いはアプリケーション方式により塗布し、水性媒体を乾燥する方法が挙げられる。

【0033】ここで使用される塗布装置としては、スプレーコーター、ロールコーター、グラビアロールコーター、ナイフコーター、エアーナイフコーター、ロータードンピング等が挙げられる。

【0034】また、樹脂シート表面の親水化処理の方法としては、酸処理、火炎処理、コロナ処理する方法が挙げられる。これらの親水化処理を施したシート表面の濡れ係数が、 $380 \mu N/cm$ 以上であれば、該防曇剤を塗布することが可能であるが、連続的に防曇剤を塗布する場合には $500 \sim 600 \mu N/cm$ の範囲内であることが、塗布状態が良好となることから好ましい。

【0035】防曇剤の塗布量の定量分析は、フーリエ変換式赤外分光光度計による分析法(多重内部反射法)

[FTIR分析法(ATR法)]によって行うことが可能であり、本発明のシートの防曇剤塗布量は、防曇効果の向上と塗布ムラによる外観不良が発生しにくいことから、乾燥後の固形分で $5 \sim 1000 mg/m^2$ であることがより好ましく、 $10 \sim 150 mg/m^2$ であることが特に好ましい。

【0036】本発明の樹脂シートに使用される樹脂としては、特に限定されるものではないが、透明性のある熱可塑性樹脂であることが好ましく、例えば、ポリスチレン、結晶性ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、透明性スチレン-ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリプロピレン、プロピレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のプロピレン系樹脂；ポリカーボネート；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ナイロン6に代表されるポリアミド樹脂；ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂等が好ましい。また、得られる樹脂シートの透明性を阻害しない範囲で、これらの樹脂を二種類以上混合して使用しても良い。また、これらの樹脂より得られるシートは、これらの樹脂を一種以上使用した二層以上の多層化シートであっても良い。さらに、これらのシートに一軸若しくは二軸方向の延伸処理が施してあっても良い。

【0037】これらの樹脂シートの厚みは、特に限定されるものではないが、該シートを加熱成形する場合は、加熱成形性が良好であることから0.05～1.0mmが好ましい。ヒートシール等によって袋状に製袋加工し、食品包装用袋として用いる場合は、製袋加工性の観点から0.005～0.1mmが好ましい。

【0038】これらの樹脂シートに使用される樹脂中には、樹脂シートのブロッキング防止を目的として、シート表面に突起を生じさせるための各種の微粒子をシートの透明性を損なわない範囲で添加することができる。本発明は、かかるブロッキング防止用の突起を設けても優れた防曇性を発現する点に特徴がある。

【0039】前記微粒子としては、例えば、スチレン系樹脂架橋ビーズ、（メタ）アクリル酸エステル系樹脂架橋ビーズ、ポリウレタン系樹脂架橋ビーズ等の樹脂架橋ビーズ；シリカ、疎水化処理シリカ、球状シリカ、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等の無機微粒子；ゴム微粒子などが挙げられる。

【0040】これらの微粒子はシート製膜前の溶融混練時に導入すればよいが、前記ゴム微粒子を添加する方法としては、ゴム含有樹脂を樹脂成分の一部として併用する方法が挙げられる。ここで用いるゴム含有樹脂としては、樹脂シートの基材として用いられる樹脂と異なるものであって、例えば、耐衝撃ポリスチレン（HIPS）、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（ABS）、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン共重合体（SEBS）、スチレン-ブタジエン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体（MBS）、耐衝撃性（メタ）アクリル酸エステル（HI-PMMA）等

が挙げられる。

【0041】しかしながら、表面が荒れていると付着した水滴の広がりやが阻害され、水膜の形成がされにくくなることから、加熱成形して得られる成形品の中心線平均粗さRaが0.15μm未満の範囲内となるよう上記微粒子を添加することが好ましい。

【0042】ここで、中心線平均粗さRaは、表面粗さ形状測定機を用いて得られる表面粗さ曲線から、日本工業規格（JIS B0601-1994）に準じて算出される。すなわち、中心線平均粗さRaは、基準長さあたりの表面の凹凸の程度を表す値であり、値が大きいほど表面が荒れており、小さいほど表面が平滑であると言える。

【0043】すなわち、成形品の防曇剤塗布面の中心線平均粗さRaが小さいほど、表面が平滑で、付着した水滴が広がりやすく、防曇性が向上する。成形品の防曇剤塗布面の中心線平均粗さRaが上記範囲より大きいと、表面の凹凸が付着した水滴の広がりを阻害し、結果として防曇性が劣ってしまう。

【0044】本発明の防曇性樹脂シートは、防曇剤を塗布するシート面の反対側に、シートと成形金型との離脱性、および成形品同士の剥離性を向上させるためにシリコンオイル若しくはシリコンエマルジョン液を塗布しても良い。また、本発明の防曇剤を樹脂シート表面に塗布、乾燥した上に、前記シリコンオイル若しくはシリコンエマルジョンを塗布しても良い。また、前記シリコンオイル若しくはシリコンエマルジョン中には、帯電防止効果のある界面活性剤および滑剤等を添加することができる。

【0045】次に、本発明の防曇剤について詳述する。本発明の防曇剤は、非イオン系界面活性剤（A）と、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩（C）と、前記カルボン酸金属塩（C）中に存在する金属原子の第一イオン化エネルギーよりも大きい第一イオン化エネルギーを有する金属原子の金属イオン（D）を含有することを特徴とするものである。ここで用いる非イオン系界面活性剤（A）は、既述したとおりである。

【0046】次に、水和物形成能を有するカルボン酸金属塩（C）（以下、「化合物（C）」と略記する。）

は、常温、大気中で固体結晶状態の水和物を形成し得るものであり、防曇剤として樹脂シート表面上に塗布され、その後、乾燥により樹脂シート表面で脱水され、前記した化合物（B1）および化合物（B2）を形成するものである。

【0047】また、化合物（C）は、水との親和性に優れる点から、炭素原子数2～8のものが好ましく、また、水100mlに対する溶解量が10℃で20g以上のものであることが望ましい。この場合シートおよび成形品表面に均一な水膜が形成され易くなり、防曇性がより優れたものとなる。

【0048】このような化合物(C)は、常温、大気中で固体結晶状態の水和物、又はその無水物を、水性媒体中に溶解したものであり、具体的には、クエン酸一カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三ナトリウム、コハク酸一ナトリウム、DL-酒石酸ナトリウム、L-酒石酸二ナトリウム、DL-リンゴ酸ナトリウム、L-リンゴ酸ナトリウム、L-乳酸カルシウム、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カルシウム、ソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、乳酸鉄等の有機酸金属塩、L-グルタミン酸一ナトリウム、L-アスパラギン酸ナトリウム等のアミノ酸金属塩等が挙げられる。

【0049】また、原料としてこれらの水和物を用いる場合、かかる水和物としては、クエン酸一カリウム一水和物、クエン酸一カリウム二水和物、クエン酸一カリウム四水和物、クエン酸三カリウム一水和物、クエン酸三カリウム二水和物、クエン酸三ナトリウム二水和物、クエン酸三ナトリウム三水和物、コハク酸一ナトリウム三水和物、コハク酸二ナトリウム一水和物、コハク酸二ナトリウム六水和物、DL-酒石酸ナトリウム一水和物、L-酒石酸二ナトリウム二水和物、DL-リンゴ酸ナトリウム0.5水和物、DL-リンゴ酸ナトリウム一水和物、DL-リンゴ酸ナトリウム二水和物、L-リンゴ酸ナトリウム四水和物、L-乳酸カルシウム4.5水和物、酢酸ナトリウム三水和物、プロピオン酸ナトリウム一水和物、プロピオン酸カルシウム一水和物、プロピオン酸カルシウム三水和物、ソルビン酸カリウム一水和物、安息香酸ナトリウム一水和物、乳酸鉄三水和物等の有機酸金属塩、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物、L-アスパラギン酸ナトリウム一水和物等のアミノ酸金属塩等が挙げられる。これらは二種類以上併用しても良い。

【0050】前記化合物(C)は、該化合物(C)中のカルボン酸金属塩を構成する金属原子が、ナトリウム原子、又はナトリウム原子よりも第一イオン化エネルギーが小さいものであることが、水性媒体への溶解性、及び、水滴との親和性に優れて樹脂シート表面に付着した水滴を広げる効果が顕著なものとなり好ましい。

【0051】また、シートを加熱成形した後に、化合物(C)の原料として水和物を用いる場合、脱水反応がある程度進行していることがやはり水滴を広げる効果に優れる点から好ましい。従って、前記水和物の脱水温度は、加熱成形温度より低いほうがより好ましい。

【0052】上記具体例の中でも、化合物(C)として、コハク酸二ナトリウム、L-酒石酸二ナトリウム、クエン酸三ナトリウム、酢酸ナトリウム、L-グルタミン酸一ナトリウムが優れた防曇性を発現する点から好ましく、特に防曇剤の製造においては、これらの水和物、具体的には、コハク酸二ナトリウム六水和物、L-酒石酸二ナトリウム二水和物、クエン酸三ナトリウム二水和

物、酢酸ナトリウム三水和物、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物を用いることが好ましい。

【0053】化合物(C)の混合比率は、非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、0.1~1重量部の範囲内であることが、シートや成形品に付着した水滴を広げる効果が高く、しかも、深絞り成形部で膜切れが生じにくいことから好ましい。なかでも0.3~0.8重量部の範囲内が特に好ましい。

【0054】次に、本発明の防曇剤中に存在する金属イオン(D)は、化合物(C)中に存在する金属原子の第一イオン化エネルギーよりも大きい第一イオン化エネルギーを有する金属原子の金属イオンである。即ち、化合物(C)は、大気中では、常温で固体結晶状態の水和物として存在するため、金属イオン(D)を用いない場合は、樹脂シートに防曇剤を塗布した場合、時間の経過とともに前記結晶が樹枝状に析出し、シートや成形品の外観を損ねることとなる。

【0055】そこで本発明は、防曇剤の必須成分として化合物(C)中に存在する金属原子の第一イオン化エネルギーよりも大きい第一イオン化エネルギーを有する金属イオン(C)を存在させることにより、該金属イオン(D)が、化合物(C)とイオン交換反応して防曇塗膜において化合物(B2)を形成し、それにより、経時的な結晶析出を良好に抑制でき、樹脂シートや成形品の外観低下を防止できるものである。

【0056】化合物(C)に含まれ防曇剤中に導入される金属イオンと、金属イオン(D)との組み合わせは、前記した防曇塗膜における化合物(B1)中の金属イオンと、化合物(B2)中の金属イオンとの組み合わせと同じであり、具体的には、[前者]/[後者]が、 K^+/Na^+ 、 K^+/Ca^{2+} 、 K^+/Mg^{2+} 、 K^+/Fe^{2+} 、 Na^+/Ca^{2+} 、 Na^+/Mg^{2+} 、 Na^+/Fe^{2+} 、 Ca^{2+}/Mg^{2+} 、 Ca^{2+}/Fe^{2+} 、 Mg^{2+}/Fe^{2+} 等の組み合わせとなるものが挙げられる。これらの中でも特に、化合物(C)に含まれ防曇剤中に導入される金属イオンとして、ナトリウム、又は、ナトリウムの第一イオン化エネルギーよりも小さい第一イオン化エネルギーを有する金属原子の金属イオン、金属イオン(D)としてナトリウムよりも第一イオン化エネルギーの大きい金属原子の金属イオンとの組み合わせが防曇効果の持続性に優れる点から好ましく、特に Na^+/Ca^{2+} の組み合わせが最も好ましい。

【0057】このような金属イオン(D)は、水溶性金属塩化合物(D')を水性媒体中に溶解することにより防曇剤中に導入することができる。

【0058】また、かかる水溶性金属塩化合物(D')としては、具体的には、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の水溶性無機金属化合物及びこれらの水和物、前記化合物(C)の具体例に示したもの、並びに、その他

の有機酸金属塩が挙げられる。

【0059】具体的には、L-乳酸カルシウム、L-乳酸カルシウム4.5水和物、プロピオン酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム一水和物、プロピオン酸カルシウム三水和物、酒石酸カルシウム、酒石酸カルシウム四水和物、クエン酸カルシウム、クエン酸カルシウム四水和物、ステアロイル乳酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化カルシウム六水和物、炭酸カルシウム六水和物、水酸化カルシウム等のカルシウム含有化合物；L-グルタミン酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、酸化マグネシウム等のマグネシウム含有化合物等が好ましく用いられる。

【0060】以下に、本発明で用いる化合物(C)又はその水和物/水溶性金属化合物(D')の具体的には組み合わせとしては以下のものが好ましい。

【0061】(1)有機酸ナトリウム又はその水和物/カルシウム含有化合物の組み合わせでは、例えば、コハク酸二ナトリウム/L-乳酸カルシウム4.5水和物、コハク酸二ナトリウム六水和物/プロピオン酸カルシウム一水和物、コハク酸二ナトリウム六水和物/パテント酸カルシウム、コハク酸二ナトリウム六水和物/酒石酸カルシウム四水和物、コハク酸二ナトリウム六水和物/クエン酸カルシウム、コハク酸二ナトリウム六水和物/ステアロイル乳酸カルシウム、コハク酸二ナトリウム六水和物/塩化カルシウム六水和物、コハク酸二ナトリウム六水和物/炭酸カルシウム、コハク酸二ナトリウム六水和物/水酸化カルシウム、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/L-乳酸カルシウム4.5水和物、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/プロピオン酸カルシウム一水和物、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/酒石酸カルシウム四水和物、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/クエン酸カルシウム、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/ステアロイル乳酸カルシウム、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/塩化カルシウム六水和物、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/炭酸カルシウム、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/水酸化カルシウム、クエン酸三ナトリウム二水和物/L-乳酸カルシウム4.5水和物、クエン酸三ナトリウム二水和物/プロピオン酸カルシウム一水和物、クエン酸三ナトリウム二水和物/酒石酸カルシウム四水和物、クエン酸三ナトリウム二水和物/クエン酸カルシウム、クエン酸三ナトリウム二水和物/ステアロイル乳酸カルシウム、クエン酸三ナトリウム二水和物/塩化カルシウム六水和物、クエン酸三ナトリウム二水和物/炭酸カルシウム、クエン酸三ナトリウム二水和物/水酸化カルシウム、酢酸ナトリウム三水和物/L-乳酸カルシウム4.5水和物、酢酸ナトリウム三水和物/プロピオン酸カルシウム一水和物、酢酸ナトリウム三水和物/パテント酸カルシウム、酢酸ナトリウム三水和物/酒石酸カルシウム四水和物、酢酸ナトリウム三水和物/クエン酸カルシウム、酢酸ナトリウム三水和物/ステアロ

イル乳酸カルシウム、酢酸ナトリウム三水和物/塩化カルシウム六水和物、酢酸ナトリウム三水和物/炭酸カルシウム、酢酸ナトリウム三水和物/水酸化カルシウム等が挙げられる。

【0062】(2)有機酸ナトリウム又はその水和物/マグネシウム含有化合物の組み合わせとしては、例えば、コハク酸二ナトリウム/L-グルタミン酸マグネシウム、コハク酸二ナトリウム/塩化マグネシウム六水和物、コハク酸二ナトリウム/酸化マグネシウム、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/L-グルタミン酸マグネシウム、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/塩化マグネシウム六水和物、L-酒石酸二ナトリウム二水和物/酸化マグネシウム、クエン酸三ナトリウム二水和物/L-グルタミン酸マグネシウム、クエン酸三ナトリウム二水和物/塩化マグネシウム六水和物、酢酸ナトリウム三水和物/L-グルタミン酸マグネシウム、酢酸ナトリウム三水和物/塩化マグネシウム六水和物、酢酸ナトリウム三水和物/酸化マグネシウム等が挙げられる。

【0063】(3)アミノ酸ナトリウム又はその水和物/カルシウム含有化合物の組み合わせとしては、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/L-乳酸カルシウム4.5水和物、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/プロピオン酸カルシウム、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/酒石酸カルシウム四水和物、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/クエン酸カルシウム、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/ステアロイル乳酸カルシウム、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/塩化カルシウム二水和物、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/炭酸カルシウム、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/水酸化カルシウム等が挙げられる。

【0064】(4)アミノ酸ナトリウム又はその水和物/マグネシウム含有化合物としては、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/L-グルタミン酸マグネシウム、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/塩化マグネシウム六水和物、L-グルタミン酸一ナトリウム一水和物/酸化マグネシウム等が挙げられる。

【0065】本発明の防曇剤を製造するには、上記した非イオン系界面活性剤(A)、化合物(C)又はその水和物、および水溶性金属化合物(D')を水性媒体中に溶解させることにより容易に行うことができる。特に、予め、化合物(C)又はその水和物と、水溶性金属化合物(D')とを水性媒体中に溶解させておくことが、塗膜での化合物(C)の結晶析出を抑制する効果が高いためより好ましい。

【0066】ここで、水性媒体とは水を主たる成分とするものであり、アルコールなど水溶性の有機溶媒と混合媒体であってもよいが、防曇効果の点から水であることが好ましい。

【0067】また、防曇中の非イオン系界面活性剤(A)と化合物(C)の存在比は、これらの合計質量

が、防曇剤の全質量に対して0.1～50重量%となる範囲であることが、防曇剤の塗布が容易で、塗布ムラによる外観不良が発生しにくいことから好ましく、0.2～20重量%となる範囲が特に好ましい。

【0068】この場合、防曇剤の全質量に対し非イオン系界面活性剤(A)が0.05～35重量%、化合物(C)が0.02～25重量%なる範囲で用いることが好ましく、なかでも非イオン系界面活性剤(A)が0.1～15重量%、化合物(C)が0.05～10重量%なる範囲であることが特に好ましい。

【0069】さらに、前記防曇剤の液中に金属イオン(D)が質量基準で1～500ppmとなる割合で含有されていることが、化合物(C)の結晶析出を抑制する効果が十分で、しかも塗布面が白濁しにくいことから好ましい。

【0070】さらに、非イオン系界面活性剤(A)1重量部に対して、メチルセルロース(E)を0.01～0.2重量部、好ましくは0.01～0.08重量部となる割合で混合することができる。メチルセルロース

(D)水溶液は、粘度が高く、温度が高くなると熱ゲル化するため、塗布汚れが発生しやすい。初期防曇性が向上し、且つ、塗布汚れが発生しないことから、メチルセルロース(D)の混合量は、前記範囲内であることが好ましい。

【0071】前記防曇剤の液中に、溶液塗布型の帯電防止剤、例えば、陰イオン系界面活性剤等を、本発明の効果を阻害しない範囲で添加してもよい。

【0072】また、必要に応じて、防曇剤の液中にシリコンエマルジョン液を分散させてもよい。

【0073】以上詳述した本発明の防曇剤は、10℃以下の低温条件下での優れた防曇性を成形品に付与するのみならず、熱成形時の伸長時に防曇剤塗膜の追随性に優れ、深絞成形品においても優れた防曇性を発現する。

【0074】次に、本発明の成形品について詳述する。本発明の成形品は、詳述した防曇性樹脂シートを、直接加熱方式または間接加熱方式によって加熱することにより得られる。

【0075】加熱成形の方法は特に限定されるものではなく、真空成形機、熱板圧空成形機、真空圧空成形機等を用いて常法により行うことができる。

【0076】上記の熱板圧空成形機を用いて成形する場合、防曇剤を塗布したシート面を加熱板と接触させたまま加熱するが、本発明においては、その際に防曇剤が剥離したり、シート表面に加熱板の凹凸の痕が転写して表面を荒らして、防曇性を低下させることがない、という特徴を有する。

【0077】また、真空成形法としては、ドレープ成形法やプラグアシスト成形法が挙げられ、これらの成形法においてもシートの防曇剤塗布面と金型若しくはプラグが接触することとなるが、本発明においては防曇剤が容

易に剥離することもない。

【0078】かかる方法によって得られる成形品は、上記した通り中心線平均粗さRaが0.15μm未満の範囲内であることが好ましく、特に、成形品表面に均一な水膜を形成し、成形品の外側から内容物が鮮明に視認できることから、中心線平均粗さRaが0.10μm未満の範囲であることがさらに好ましい。

【0079】また、本発明の防曇性樹脂シートをヒートシール等によって袋状に製袋加工し、食品包装用袋等として用いる場合は、製袋後の表面粗さが樹脂シートと同一であるため、該樹脂シートの防曇剤塗布面の中心線平均粗さRaが0.10μm未満の範囲であることが好ましい。

【0080】また、本発明の成形品は、成形時の優れた防曇塗膜の追随性を有するため、深絞成形品に適用することもでき、具体的には、絞り比(絞り深さ/開口部の長さ)が0.05～0.5の範囲であることが好ましい。

【0081】このように本発明の成形品は、優れた防曇性を有する点から弁当容器、総菜容器、寿司容器、刺身容器等の食品容器の防曇性透明蓋として特に有用である。

【0082】

【実施例】本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0083】実施例1

ショ糖ラウリン酸エステル(理研ビタミン株式会社製リケマールA、HLB:15、固形分40重量%)を固形分で0.2重量%となるように、さらに、L-酒石酸二ナトリウム二水和物を0.1重量%となるように蒸留水に溶解させ、最後に塩化カルシウム二水和物を質量基準で50ppmとなる割合で添加し、防曇剤(1)を調製した。

【0084】表面にコーティング処理を施していない、厚さ0.30mmの二軸延伸ポリスチレン系樹脂シート(大日本インキ化学工業株式会社製ディックシートGK)(以下、OPSシートと略記する。)の片面に、濡れ係数500μN/cm以上のコロナ処理を施し、ヨシミツ精機(株)製電動式塗工機YOA-A型(アプリケーションYOA-4型;塗布幅150mm、クリアランス0.10mm)を用いて、そのコロナ処理面に、得られた防曇剤(1)を塗布し、ドライヤーで乾燥して、防曇性樹脂シート(1)を得た。この際、防曇剤(1)の固形分(乾燥分)塗布量が80mg/m²になるように塗布したものを防曇性樹脂シート(1-1)とし、固形分塗布量が40mg/m²になるように塗布したものを防曇性樹脂シート(1-2)とした。

【0085】なお、防曇剤の塗布量の定量分析は、フーリエ変換式赤外分光光度計(FTIR)を用いて多重内部反射法(ATR法)によりシート表面の赤外吸収スペ

クトルを測定し、塗布量が既知の標準サンプルより検量線を作成し、定量を行った（以下も同様である。）。

【0086】また、防曇性樹脂シート（1-1）塗膜中のL-酒石酸二ナトリウムとL-酒石酸カルシウムの量比は、前者／後者のモル比で1／（2.9×10⁻⁴）であった。

【0087】得られた防曇性樹脂シート（1-2）を、熱板圧空成形機を用いて、下記に示す金型で成形品（1-2）とした。成形温度（熱板温度）は、該樹脂シートのガラス転移温度より約30℃高くなるように130℃に設定し、その他の条件としては、下記金型の角部の型再現性が80%以上になる条件を基準とした。ここで、型再現性80%以上とは、下記金型の角部2Rの部分が二次成形品として2.5R以下になることを言う。また、熱板圧空圧力（シートを加熱板に接触させる圧力）は、0.1MPaで行った。

金型：縦×横×深さ＝94×94×30mm（角部：2R）

絞り比（絞り深さ／開口部の長さ）＝0.31

【0088】次いで、得られた防曇性シート（1-1）について、防曇剤を塗布する前後のシートの透明性の变化と、防曇剤塗布面における結晶析出状況の評価を行った。また、得られた成形品（1-2）について、防曇剤塗布面の表面粗さを測定すると共に防曇剤塗布面の防曇性の評価を行った。結果を表-1に示す。

【0089】シートの透明性変化と結晶析出状況の評価、成形品の表面粗さの測定、および、成形品の防曇性の評価は、以下の方法により行った。

【0090】〔シートの透明性変化の評価〕防曇性樹脂シート（1-1）について、防曇剤を塗布する前後でのシートのヘーズ値の変化を測定し、下記の基準によって評価した。

◎：ヘーズ値の変化が+0.2%未満であるもの。

○：ヘーズ値の変化が+0.2%以上0.5%未満であるもの。

△：ヘーズ値の変化が+0.5%以上1.5%未満であるもの。

×：ヘーズ値の変化が+1.5%以上でありもの。

【0091】〔シートの結晶析出状況の評価〕防曇性樹脂シート（1-1）を、室温下で1週間放置し、防曇剤塗布面での結晶析出を下記の基準によって評価した。

○：結晶析出が認められないもの。

△：一部に結晶析出が認められるもの。

×：全面に結晶析出しているもの。

【0092】〔成形品の表面粗さの測定〕表面粗さ形状測定機サーフコムRA130（東京精密株式会社製）を使用して（触針先端半径5μm）、日本工業規格（JIS B0601-1982）に準じて、成形品（1-2）の防曇剤塗布面について、下記の条件で測定を行った。

測定長さ：1.25mm

測定速度：0.3mm/s

カットオフ値：0.25mm

カットオフ比：300

近似曲線：ガウシアン。

【0093】〔成形品の防曇性の評価〕成形品（1-2）に25℃の水100mlを入れ、その上部を逆さまにした成形品（1-2）で蓋をして四方をテープで密封した後、5℃の冷蔵庫中に30分間保持した後、逆さまにした成形品（1-2）の天面に付着した水滴の割合を肉眼で下記の基準によって評価した。

◎：水滴付着率が面積基準で5%未満

（表面に均一に水膜が形成され、天面に曇りなし）

○：水滴付着率が面積基準で5%以上10%未満

（大きな水滴が付着し、天面の一部がやや曇る）

△：水滴付着率が面積基準で10%以上50%未満

（小さな水滴が付着し、天面の半分程度が曇る）

×：水滴付着率が面積基準で50%以上

（微細な水滴が付着し、天面全体が曇る）

【0094】実施例2 ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.2重量%となるように、さらに、L-グルタミン酸一ナトリウム水和物を0.1重量%となるように蒸留水に溶解させ、最後に塩化カルシウム二水和物を重量基準で50ppmとなる割合で添加し、防曇剤（2）を調製した。

【0095】次いで、得られた防曇剤（2）を用いた以外は実施例1と同様にして防曇性樹脂シート（2-1）と（2-2）、および、成形品（2-2）を得、これらをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-1に示す。

【0096】なお、防曇性樹脂シート（2-1）塗膜中のL-グルタミン酸一ナトリウムとL-グルタミン酸一カルシウムの量比は、前者／後者のモル比で1／（5×10⁻⁴）であった。

【0097】実施例3

ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.2重量%となるように、さらに、L-酒石酸二ナトリウム二水和物を0.1重量%となるように蒸留水に溶解させ、最後に塩化マグネシウム六水和物を重量基準で50ppmとなる割合で添加し、防曇剤（3）を調製した。

【0098】次いで、得られた防曇剤（3）を用いた以外は実施例1と同様にして防曇性樹脂シート（3-1）と（3-2）、および、成形品（3-2）を得、これらをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-1に示す。

【0099】なお、防曇性樹脂シート（3-1）塗膜中のL-酒石酸二ナトリウムとL-酒石酸マグネシウムの量比は、前者／後者のモル比で1／（5×10⁻⁴）で

あった。

【0100】実施例4

ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.2重量%となるように、さらに、L-酒石酸二ナトリウム二水和物を0.1重量%となるように蒸留水に溶解させ、最後に塩化カルシウム二水和物を重量基準で500ppmとなる割合で添加し、防曇剤(4)を調製した。

【0101】次いで、得られた防曇剤(4)を用いた以外は実施例1と同様にして防曇性樹脂シート(4-1)と(4-2)、および、成形品(4-2)を得、これら
10 をそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-2に示す。

【0102】なお、防曇性樹脂シート(4-1)塗膜中のL-酒石酸二ナトリウムとL-酒石酸カルシウムの量比は、前者/後者のモル比で $1/(2.9 \times 10^{-3})$ であった。

【0103】実施例5

ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.2重量%となるように、さらに、L-酒石酸二ナトリウム二水和物を
20 0.1重量%となるように蒸留水に溶解させ、最後にL-乳酸カルシウムを重量基準で500ppmとなる割合で添加し、防曇剤(5)を調製した。

【0104】次いで、得られた防曇剤(5)を用いた以外は実施例1と同様にして防曇性樹脂シート(5-1)と(5-2)、および、成形品(5-2)を得、これら
30 をそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-2に示す。

【0105】なお、防曇性樹脂シート(5-1)塗膜中のL-酒石酸二ナトリウムとL-酒石酸カルシウムの量比は、前者/後者のモル比で $1/(5 \times 10^{-3})$ であ

った。

【0106】実施例6

ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.2重量%となるように、L-酒石酸二ナトリウム二水和物を0.1重量%となるように、さらに、メチルセルロース(信越化学株式会社製造、商品名メトロースSM-400)を0.008重量%となるように蒸留水に溶解させ、最後に塩化カルシウム二水和物を重量基準で50ppmとなる割合で添加し、防曇剤(6)を調製した。

【0107】次いで、得られた防曇剤(6)を用いた以外は実施例1と同様にして防曇性樹脂シート(6-1)と(6-2)、および、成形品(6-2)を得、これら
10 をそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-2に示す。

【0108】なお、防曇性樹脂シート(6-1)塗膜中のL-酒石酸二ナトリウムとL-酒石酸カルシウムの量比は、前者/後者のモル比で $1/(2.9 \times 10^{-4})$ であった。

【0109】実施例7

実施例1で得られた防曇性樹脂シート(1-2)を用い、熱板圧空圧力を実施例1の0.1MPaより強めの0.3MPaに設定し、シート防曇面を加熱板に強く接触させた以外は実施例1と同様にして成形を行い、成形品(7-2)を得た。

【0110】次いで、得られた成形品(7-2)を用いた以外は実施例1と同様に成形品の表面粗さの測定を行ったところ、および、成形品の防曇性の評価を行った。成形品(6-2)の中心線表面粗さRaは $0.11 \mu\text{m}$ で、防曇性の評価は○であった。

【0111】

【表1】

表-1

		実施例		
		1	2	3
(A)	ショ糖ラウリン酸エステル 濃度 [%]	0.2	0.2	0.2
(C)	L-酒石酸二ナトリウム 二水和物 濃度 [%]	0.1		0.1
	L-グルタミン酸一ナトリウム 一水和物 濃度 [%]		0.1	
(D)	カルシウムイオン量 濃度 [ppm]	14	14	
	マグネシウムイオン量 濃度 [ppm]			6
シートの透明性の変化		◎	◎	◎
シートの結晶析出状況		○	○	○
成形品の中心線表面粗さ Ra [μ m]		0.03	—	—
成形品の防曇性		◎	◎	◎

【0112】

【表2】

表-2

		実施例		
		4	5	6
(A)	ショ糖ラウリン酸エステル 濃度 [%]	0.2	0.2	0.2
(C)	L-酒石酸二ナトリウム 二水和物 濃度 [%]	0.1	0.1	0.1
	L-グルタミン酸一ナトリウム 一水和物 濃度 [%]			
(D)	カルシウムイオン量 濃度 [ppm]	136	92	14
	マグネシウムイオン量 濃度 [ppm]			
(E)	メチルセロース 濃度 [%]			0.008
シートの透明性の変化		○	○	◎
シートの結晶析出状況		○	○	○
成形品の中心線表面粗さ Ra [μm]		—	—	—
成形品の防曇性		◎	○	◎

【0113】上記表-1、表-2と実施例7の結果から明らかなように、何れのシートも、透明性が良好で、且つ、化合物(B')の結晶析出は認められなかった。また、何れの成形品も防曇性に優れていた。ただし、金属イオン(C)の存在量を増加させると、シートの透明性が低下する傾向にあった。実施例1と実施例6は同一のシートを使用しているが、成形品防曇面の中心線表面粗さRaが小さい実施例1(Ra=0.03 μm)のほうが、Raが大きい実施例6(Ra=0.11 μm)より防曇性に優れていた。さらに、実施例1およびは実施例6について、初期防曇性の評価を行った。初期防曇性の評価方法としては、実施例の成形品の防曇性の評価と同様にして、評価開始5分後の成形品(1-2)および成形品(6-2)の天面に付着した水滴の割合を同一基準によって評価した。実施例1の成形品の初期防曇性は○、実施例6の成形品の初期防曇性は◎であり、実施例6は初期防曇性が優れていた。

【0114】比較例1

ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.3重量%となるように蒸留水に溶解させて比較用防曇剤(1')を得

た。

【0115】次いで、得られた比較用防曇剤(1')を用いた以外は実施例1と同様にして比較用防曇性樹脂シート(1'-1)と(1'-2)、および、比較用成形品(1'-2)を得、これらをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-3に示す。

【0116】比較例2

ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.2重量%となるように、さらに、L-酒石酸二ナトリウム二水和物を0.1重量%となるように蒸留水に溶解させて比較用防曇剤(2')を得た。

【0117】次いで、得られた比較用防曇剤(2')を用いた以外は実施例1と同様にして比較用防曇性樹脂シート(2'-1)と(2'-2)、および、比較用成形品(2'-2)を得、これらをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-3に示す。

【0118】比較例3

ショ糖ラウリン酸エステルを固形分で0.4重量%となるように、さらに、デカグリセリンラウリン酸エステル（理研ビタミン株式会社製ボエムJ-0021、HLB:15.5）を0.2重量%となるように蒸留水に溶解させて比較用防曇剤（3'）を得た。この際、ヨシミツ精機（株）製アプリケーションヤーA-2型（塗布幅150mm、クリアランス0.05mm）を使用した。

【0119】次いで、得られた比較用防曇剤（3'）を*

*用いた以外は実施例1と同様にして比較用防曇性樹脂シート（3'-1）と（3'-2）、および、比較用成形品（3'-2）を得、これらをそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-3に示す。

【0120】

【表3】

		比較例		
		1	2	3
(A)	ショ糖ラウリン酸エステル 濃度 [%]	0.3	0.2	0.4
(C)	L-酒石酸二ナトリウム 二水和物 濃度 [%]		0.1	
	デカグリセリンラウリン酸エステル 濃度 [ppm]			0.2
シートの透明性の変化		◎	◎	◎
シートの結晶析出状況		○	×	○
成形品の防曇性		△	◎	△

【0121】上記表-3の結果から明らかなように、比較例1についてはシート外観が良好であったものの、低温条件下での成形品の防曇効果は不十分であった。また、化合物（B）を併用した比較例2は、成形品の防曇性は良好であったものの、シートの結晶析出を招いた。更に、ショ糖脂肪酸エステルとポリグリセリン脂肪酸エステルとを併用した比較例3は、低温条件下での防曇性に劣るものであった。

【0122】実施例8

OPSシートの代わりに、厚さ0.30mmの透明性スチレン-ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合樹脂シート（大日本インキ化学工業株式会社製ディックシートV）（以下、特殊PSシートと略記する。）を用い、成形温度（熱板温度）を120℃に変更した以外は実施例1と同様にして、防曇性樹脂シート（8-1）、（8-2）、および、成形品（8-2）を得た。次いで、得られたシート（8-1）および成形品（8-2）を、それぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-4に示す。

【0123】なお、防曇性樹脂シート（8-1）上の塗膜中のL-酒石酸二ナトリウムとL-酒石酸カルシウムの量比は、前者/後者のモル比で1/（2.9×10

-4）であった。

【0124】実施例9

OPSシートの代わりに、非結晶性ポリエチレンテレフタレート樹脂を押出加工して得られた厚み0.30mmの未延伸シート（以下、A-PETシートと略記する。）を用い、成形温度（熱板温度）を110℃に変更した以外は実施例1と同様にして、防曇性樹脂シート（9-1）、（9-2）、および、成形品（9-2）を得た。

【0125】次いで、得られたシート（9-1）および成形品（9-2）を、それぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-4に示す。

【0126】なお、防曇性樹脂シート（9-1）上の塗膜中のL-酒石酸二ナトリウムとL-酒石酸カルシウムの量比は、前者/後者のモル比で1/（2.9×10

【0127】比較例4

OPSシートの代わりに特殊PSシートを、防曇剤（1）の代わりに防曇剤（1'）を、それぞれ用い、成形温度（熱板温度）を120℃に変更した以外は実施例1と同様にして、比較用防曇性樹脂シート（4'-

1)、(4'-2)、および、比較用成形品(4'-2)を得た。

【0128】次いで、得られた比較用防曇性シート(4'-1)および比較用成形品(4'-2)を、それぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-4に示す。

【0129】比較例5

OPSシートの代わりにA-PETシートを、防曇剤(1)の代わりに防曇剤(2')を、それぞれ用い、成形温度(熱板温度)を110℃に変更した以外は実施例*

*1と同様にして、比較用防曇性樹脂シート(5'-1)、(5'-2)、および、比較用成形品(5'-2)を得た。

【0130】次いで、得られた比較用防曇性シート(5'-1)および比較用成形品(5'-2)を、それぞれ用いた以外は実施例1と同様にシートの透明性変化と結晶析出状況の評価、および、成形品の防曇性の評価を行った。結果を表-4に示す。

【0131】

【表4】

表-4		実施例		比較例	
		8	9	4	5
(A)	ショ糖ラウリン酸エステル 濃度 [%]	0.2	0.2	0.3	0.2
(C)	L-酒石酸ナトリウム 二水和物 濃度 [%]	0.1	0.1		0.1
(D)	カルシウムイオン量 濃度 [ppm]	14	14		
樹脂シートの種類		特殊PS	A-PET	特殊PS	A-PET
シートの透明性の変化		◎	◎	◎	◎
シートの結晶析出状況		○	○	○	×
成形品の防曇性		◎	◎	△	◎

【0132】表-4の結果から明らかなように、特殊PSおよびA-PETシートを使用した実施例8および9の場合でも、実施例1のOPSシートの場合と同様に、外観が良好で、且つ、低温条件下で優れた防曇性を示した。また、比較例4では、外観が良好であったが、OPSシートを用いた比較例1と同様に、低温条件下での防曇効果は不十分であった。

【0133】比較例5では、低温条件下での防曇性が優れているものの、L-酒石酸ナトリウムの結晶が樹枝状※40

※に析出し、外観不良となった。

【0134】

【発明の効果】本発明によれば、優れた防曇性、とりわけ低温条件下での防曇性に優れた成形品が得られる。また、本発明の防曇性樹脂シートおよびその成形品は外観に関し経時変化は認められないという効果を奏する。従って、本発明の成形品は、弁当容器、総菜容器、寿司容器、刺身容器等の食品容器の防曇性透明蓋として、特に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

Fターム(参考) 4F006 AA15 AB64 AB69 BA10 CA07
EA03 EA05
4F100 AH02B AH08B AJ06B AK01A
AK12A BA02 CA18B CC00B
EJ38A EJ55A GB16 GB23
JA12B JL07 JL07B